CHEMIE

ÜBER DIE KORROSION VON STAHL BEI KATHODISCHER POLARISATION

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNSTER

VORGELEGT VON
ALFRED HILDEBRAND
AUS LEIPZIG

STAHLDRUCK DORTMUND

1937

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 1937

Dekan: Herr Prof. Dr. Kratzer

Referent: Herr Prof. Dr. H. Ley

Korreferent: Herr Prof. Dr. M. Trautz

CHEMIE

ÜBER DIE KORROSION VON STAHL BEI KATHODISCHER POLARISATION

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNSTER

VORGELEGT VON
ALFRED HILDEBRAND
AUS LEIPZIG

STAHLDRUCK DORTMUND

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 1937

Dekan: Herr Prof. Dr. Kratzer

Referent: Herr Prof. Dr. H. Ley

Korreferent: Herr Prof. Dr. M. Trautz

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über die Korrosion von Stahl bei kathodischer Polarisation.

Von Alfred Hildebrand.

Einleitung.

Die Erkenntnis, daß der Rostvorgang beim Eisen — wie auch bei den anderen Metallen — elektrochemischer Natur ist, legte den Gedanken nahe, diese unter Stromerzeugung verlaufende Reaktion durch einen Strom in umgekehrter Richtung zu unterbinden. Auf diesem Grundgedanken aufgebaut sind die Arbeiten von E. Cumberland[1]), O. Bauer und O. Vogel[2]), J. K. Clement und L. V. Walker[3]), G. Harker und J. Mc. Namara[4]) u. a., wobei es, wie auch O. Bauer und O. Vogel[2]) schreiben, gleichgültig ist, ob man den schützenden Strom im korrodierenden System selbst erzeugt, indem man den zu schützenden Gegenstand mit einem unedleren Metall in leitende Verbindung bringt, oder ob man den Schutzstrom einer fremden Stromquelle entnimmt. Hierzu muß jedoch gesagt werden, daß man in der letzten Zeit fast völlig von dem ersten Verfahren abgekommen ist und in den wenigen Fällen, in denen man bisher den Elektroschutz angewandt hat, dem einfacheren Schutzverfahren durch Fremdstrom den Vorzug gibt.

Gerade heute wieder beansprucht der elektrische Korrosionsschutz, besonders in seiner Anwendung auf im Boden verlegte Rohrleitungen sowie dauernd im Wasser befindliche und schwer zugängliche Stahlbauteile, insofern größeres Interesse, als dadurch vielleicht die Möglichkeit gegeben ist, einen Teil der bisher zu Isolierzwecken aus dem Ausland eingeführten Bitumina durch deutsche heimische Steinkohlenteerpeche zu ersetzen.

Zu der in einigen der genannten Arbeiten[2,3,4]) geäußerten Ansicht, daß für den kathodischen Schutz bereits die Stromdichte genügt, die sich nach dem Faradayschen Gesetz aus dem Gewichtsverlust bei Stromlosigkeit, also dem jeweiligen normalen Korrosionsverlust, errechnen läßt, steht in Gegensatz die Angabe von E. Maaß und E. Liebreich[5]), daß bei kathodischer Polarisation im Reststromgebiet verstärkte Korrosion eintritt, d. h. daß bei Anwendung einer geringeren Stromdichte, als sie theoretisch für völligen Schutz erforderlich ist, die entgegengesetzte Wirkung, also ein erhöhter Gewichtsverlust, erzielt wird. Auch bei den in Amerika auf dem Gebiete des elektrischen Rohrschutzes angestellten Laboratoriums- und Großversuchen[6,7,8]) herrscht teilweise noch wenig Klarheit über die für völligen Schutz nötige Mindeststromdichte. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese Fragen zu klären. Gleichzeitig wurde die während der Vorversuche veröffentlichte Arbeit von A. B. Allyne[9]) über die Anwendung unterbrochener Polarisation zwecks Stromersparnis einer eingehenden Prüfung unterzogen.

I. Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Bei sämtlichen Versuchen wurde 1%ige Natriumchlorid-Lösung als Korrosionsmittel benutzt, bei den in Teil II beschriebenen Untersuchungen wurden außerdem Vergleichsversuche mit 1%iger Natriumsulfat-Lösung angestellt, wobei jedoch keine wesentliche Abweichung von den Ergebnissen mit Natriumchlorid-Lösung festgestellt werden konnte. Als Elektrodenwerkstoff diente ein weicher Kohlenstoffstahl, dessen Zusammensetzung aus Zahlentafel 1 hervorgeht. Um innerhalb kurzer Zeit

Zahlentafel 1.
Zusammensetzung des Elektrodenwerkstoffes in %:

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
0,12	0,06	0,37	0,019	0,044	0,15	Spur

einen gut wägbaren Korrosionsverlust zu erhalten, war es nötig, die Oberfläche der Elektroden möglichst groß zu machen. Auch mußte, um bei einer Wiederholung der Versuche eine gute Übereinstimmung der Potentialwerte und Gewichtsverluste sicherzustellen, die Vorbehandlung der Elektroden sehr vereinfacht werden. Aus dem im Anlieferungszustand mit einem Mineralöl gefetteten Bandstahl von 0,8 mm Dicke wurden achteckige Bleche mit Ableitungsfahne ausgeschnitten. An der Fahne wurde die Nummer eingeschlagen, darauf die Vorderseite auf 00 geschmirgelt, die ganze Elektrode zuerst in Benzol, dann anschließend in Methylalkohol entfettet und darauf gewogen. Eine Kantenabdeckung durch Picein und die dazu erforderliche Erwärmung der Probebleche, die auch von Einfluß auf die Einstellung der Potentiale und damit eine Fehlerquelle sein können, wurden durch folgende Ausführung der Elektrolysier-Zellen (Abb. 1) vermieden:

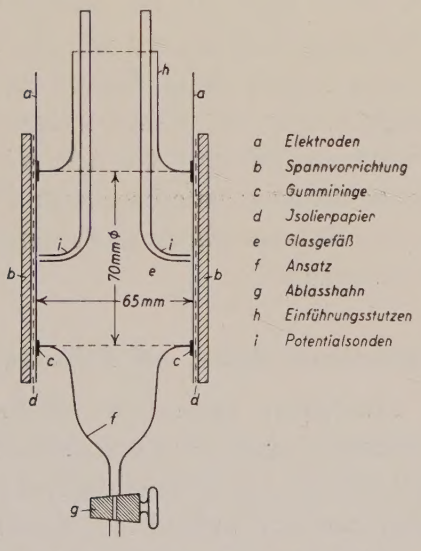

Abb. 1. Schnitt durch eine Elektrolysierzelle.

Die Elektroden a wurden mit einer Spannvorrichtung b unter Zwischenlegung von Gummiringen c und einer Paraffinpapier-Isolierschicht d gegen die an beiden Stirnflächen offene zylindrische Zelle e gepreßt. Die so erhaltene freie Elektrodenoberfläche betrug 35 cm². Die Zelle trug unten einen Ansatz f mit dem Hahn g zum Ablassen des Elektrolyten. Oben war ein offener Stutzen h angeschmolzen, der zum Einführen der Potential-Ableitungssonden i sowie eines Rohres zur Gaseinleitung und des Einfüllrohres für den Elektrolyten diente. Acht Zellen dieser Art wurden nun durch gleichfalls mit dem Elektrolyten gefüllte Heber-Röhrchen unter Zwischenschaltung von gesättigter Kaliumchlorid-Lösung (zur Vermeidung von Diffusionspotentialen) mit einer inmitten der 8 Zellen angeordneten Kalomel-Normalelektrode verbunden. Sämtliche Potentialmessungen wurden nach dem Kompensationsverfahren ausgeführt unter Benutzung eines Kapillarelektrometers mit einer Empfindlichkeit von 0,5 mV als Nullinstrument. Das Schaltschema der Meßanordnung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Der zur

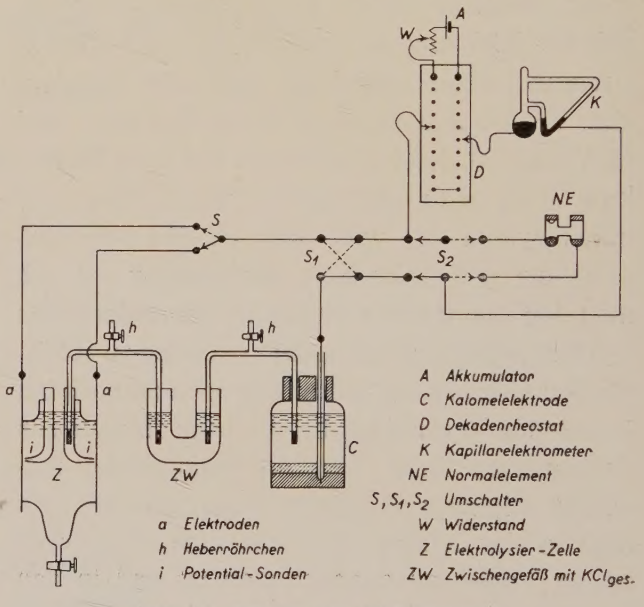

Abb. 2. Schema der Meßapparatur.

Polarisation erforderliche Strom wurde dem Akkumulator A entnommen (Abb. 3), durch den Widerstand W eingestellt, im Instrument I gemessen und über das Silbercoulometer Cr den Elektroden a zugeführt. Bei den Versuchen mit unterbrochenem Strom war noch der durch ein elektrisches Triebwerk gesteuerte Schalter S eingebaut.

Die Vorbereitung der Elektroden, der Zusammenbau der Zellen und der gesamten Versuchseinrichtung dauerte jeweils einen Tag, sodaß der eigentliche Versuch erst am nächsten Tag begann. Solange blieben die Probebleche entfettet an der Luft. Sofort nach dem Einfüllen

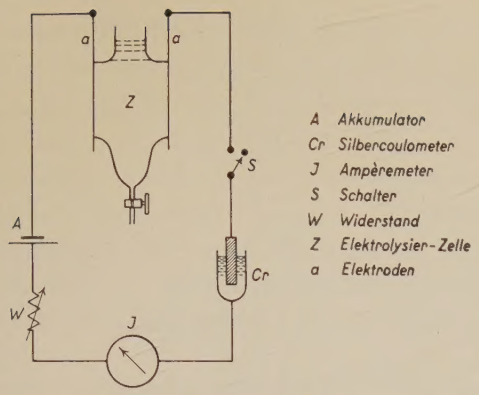

Abb. 3. Schaltschema der Polarisationsanordnung.

des Elektrolyten wurde bei Stromlosigkeit das sogenannte Ruhepotential gemessen und daraufhin erst der Strom eingeschaltet.

II. Versuche bei dauernder Polarisation.

In Abb. 4 sind die Zeit-Potentialkurven bei dauernder Polarisation bei verschiedenen Stromdichten in 1%iger Natriumchlorid-Lösung wiedergegeben. Bei dieser und den folgenden Abbildungen wurde bei der Angabe der Potentialwerte das negative Vorzeichen vor den Zahlenwerten fortgelassen und dafür in den Kopf der betreffenden Spalte übernommen. Man beobachtet bei allen Kurven, sowohl bei den Kathoden als auch bei den Anoden, in den ersten Stunden nach Versuchsbeginn ein schnelles Absinken des Potentials nach unedlen Werten. Nach etwa 10 Stunden sind die Anodenpotentiale und das Korrosionspotential bei Stromlosigkeit annähernd konstant geworden. Bei den Kathodenpotentialen zeigt sich bald nach Versuchsbeginn ein Mindestwert, dem ein kleines Maximum und daran anschließend langsames Unedlerwerden folgen. Die Lage und Größe dieses Mindestwertes sind von der Stromdichte abhängig: Bei hohen Stromdichten ist er deutlich ausgeprägt — die Potentialdifferenz zwischen Mindest- und nachfolgendem Höchstwert beträgt etwa 50 mV — und liegt in der ersten Stunde nach Versuchsbeginn, bei geringen Stromdichten; im Reststromgebiet tritt er nur noch als Verzögerung im Absinken zu unedlen Werten in Erscheinung, und zwar erst nach einigen Stunden.

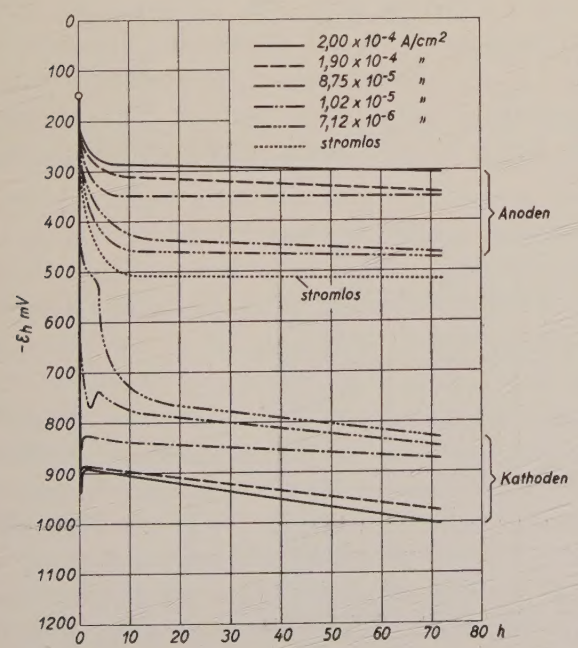

Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Elektrodenpotentiale bei verschiedenen Stromdichten, in 1%iger NaCl-Lösung.

Die zu Beginn des Versuches d. h. einige Sekunden nach dem Einfüllen des Elektrolyten bei Stromlosigkeit gemessenen Ruhepotentiale liegen bei etwa —150 mV, jedoch sind sehr starke Schwankungen zu beobachten, was trotz der praktisch gleichen Vorbehandlung der Elektroden nicht anders zu erwarten war: Von einem Eisenpotential im strengen Sinne kann man bei Versuchsbeginn noch nicht sprechen, da ja zunächst noch keine Ferro-Ionen im Elektrolyten enthalten sind. Diese werden erst durch die Korrosion gebildet, und vorerst ist diese Bildung auf einige wenige bevorzugte Stellen der Elektrodenoberfläche beschränkt, Stellen von Ungleichmäßigkeiten im Gefüge, Bearbeitungsfehlern und dergleichen; Stellen, an denen die Oxydschicht, die sich beim Rosten der Elektrode an der Luft gebildet hat, verändert oder verletzt worden ist oder besonders große Poren — entsprechend der Auffassung von W. J. Müller[10]) — aufweist. Erst nach einiger Zeit setzt gleichmäßigere über die ganze Probenoberfläche verteilte Korrosion ein, es bildet sich bei Stromlosigkeit das Korrosionspotential aus, ein Gleichgewichtspotential, dessen Lage von der Wasserstoffionenkonzentration und dem Sauerstoffgehalt der Lösung abhängig ist. Der Sauerstoff ist insofern bestimmend für das Potential und auch für den Gewichtsverlust, als durch ihn der an den Lokalelementkathoden des korrodierenden Bleches entwickelte Wasserstoff depolarisiert wird.

Aus dem anfangs schnellen Unedlerwerden der Potentiale erklärt sich die Unmöglichkeit, an einer Elektrode eine kathodische Stromdichte-Potentialkurve aufnehmen zu können, die gut reproduzierbar ist, selbst wenn man die

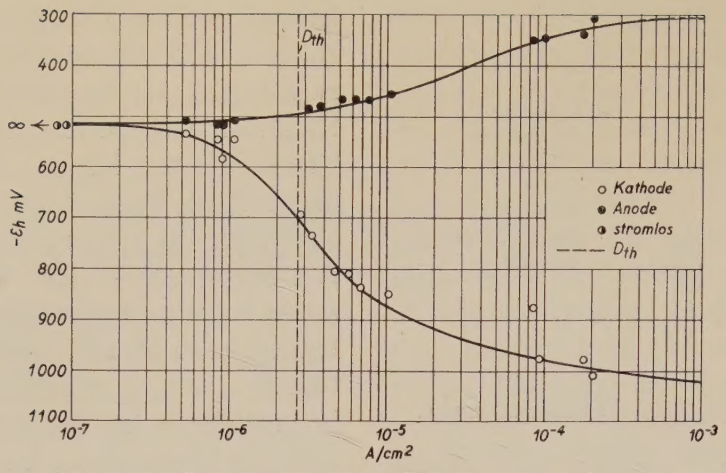

Abb. 5. Abhängigkeit der Endpotentiale nach 72 Stunden von der Stromdichte, in 1%iger NaCl-Lösung.

Erhöhung der Stromdichte in Abständen von 5 oder 10 Minuten vornimmt, denn das jeweilige Korrosions- oder besser Gleichgewichtspotential braucht längere Zeit, um sich einzustellen. Benutzt man jedoch für jede gewünschte Stromdichte eine besondere Elektrode, die bereits einen oder noch besser mehrere Tage gearbeitet hat, so erhält man gut reproduzierbare Werte. In Abb. 5 sind die Endpotentiale nach 72 Stunden in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt, wobei wegen des großen Stromdichtebereiches das halb-logarithmische System gewählt wurde. Die eingetragenen Meßpunkte, die aus einzelnen z. T. zu verschiedenen Zeiten gemachten Versuchen stammen, lassen sich gut zu der gezeichneten Kurve vereinigen. Das Korrosionspotential bei Stromlosigkeit liegt bei — 517 mV. Innerhalb des Reststromgebietes fällt es mit zunehmender Stromdichte immer steiler ab, jedoch von der Stromdichte an, die sich aus dem Verlust bei Stromlosigkeit errechnen läßt, in diesem Falle 2,7 $\times$ 10^{-6} A/cm^2, wird dieser Abfall wieder langsamer, das Potential nähert sich einem Mindestwert, der bei etwa — 1050 mV liegt.

Das Anodenpotential zeigt zunächst weniger starke Abhängigkeit von der Stromdichte, es wird langsam edler. Erst von 10^{-5} bis 10^{-4} A/cm^2 tritt schnelleres Edlerwerden ein, was wohl auf die starke Bedeckung der Anode mit Korrosionsprodukten und die dadurch bedingte Verkleinerung der freien Oberfläche zurückzuführen ist, die einer Erhöhung der Stromdichte gleichgesetzt werden kann. Jedoch läßt sich dieses Verhalten auch durch eine Verengerung der Poren in der Oxydschicht im Sinne der Theorie von W. J. Müller [10]) erklären.

Die Abhängigkeit der Kathodenverluste von der Stromdichte ist in Abb. 6 dargestellt. Der stärkste Verlust liegt, wie zu erwarten war, bei Stromlosigkeit. Mit steigender Stromdichte bis 1 $\times$ 10^{-6} A/cm^2 bleiben die Verluste in etwa derselben Größe, dann werden sie geringer, um bei 1 $\times$ 10^{-5} A/cm^2 praktisch gleich Null

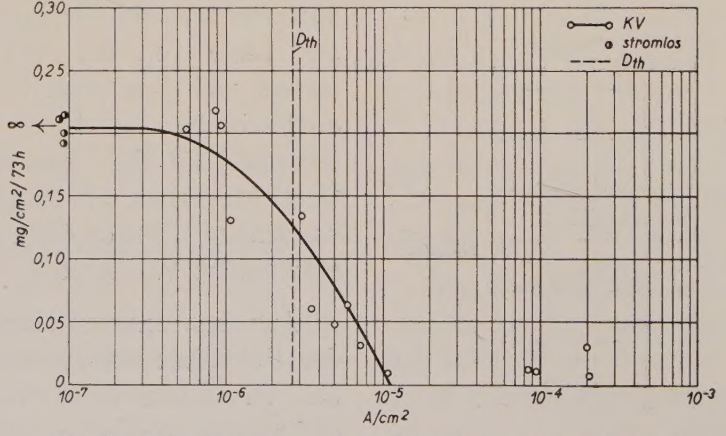

Abb. 6. Kathodenverluste in Abhängigkeit von der Stromdichte, in 1%iger NaCl-Lösung.

zu werden. Daß bei höheren Stromdichten zuweilen noch nennenswerte Verluste auftreten, liegt daran, daß die Eindichtung der Elektroden in die Zellen mit Gummiringen vorgenommen wurde, unter deren in den Elektrolyten vorstehenden Rand eine geringere Stromdichte herrscht, sodaß dort noch Korrosion stattfinden kann. Jedoch ist dieser Fehler nur gering, sodaß er sich nicht allzu störend bemerkbar macht.

Dieser Befund über den Verlauf der Kathodenverluste steht in Widerspruch zu den Veröffentlichungen von E. Liebreich und W. Wiederholt[11, 12, 13]), zumindest soweit sie sich auf das kathodische Verhalten des Eisens beziehen. E. Liebreich[12]) polarisierte das Eisen kathodisch mit hoher Stromdichte und fand Wasserstoffentwicklung, ohne ein Inlösunggehen von Eisen festzustellen. Erniedrigte er nun die Stromdichte, so zeigte sich im Reststromgebiet eine Schlierenbildung, die eindeutig auf eine Auflösung der Elektrode hinwies. Gleichzeitig ließ die Wasserstoffentwicklung nach. Bei noch niedrigeren Stromdichten zeigten sich nur noch Schlieren ohne Wasserstoffentwicklung. Soweit ist gegen dieses Ergebnis nichts einzuwenden. Nun findet jedoch E. Liebreich, daß in der Periode „Wasserstoffentwicklung mit Schlierenbildung" das Eisen stärker in Lösung geht als bei noch geringeren Stromdichten oder gar bei Stromlosigkeit. Leider fehlen in seinem Bericht Angaben über den Ausgang quantitativer Versuche. Es wäre sehr gut denkbar, daß bei bloßer Betrachtung der Elektrode ein Trugschluß leicht dadurch entstehen kann, daß bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung die wenn auch weniger stark gebildeten Schlieren durch die Gasentwicklung und die damit verbundene Bewegung des Elektrolyten sich stärker mit diesem vermischen und so eine größere Menge gebildeten Hydroxyds oder basischen Salzes vortäuschen, als es bei fehlender Gasentwicklung der Fall ist. E. Liebreich[12]) sagt zu seinem Befund: „Es scheint, daß die Periode des verstärkten Inlösunggehens während der kathodischen Polarisierung sich in der Weise erklärt, daß der erste entladene Wasserstoff, sei es durch Absorption im Elektrolyten oder noch wahrscheinlicher durch Absorption bezw. Adsorption (dies beim Hg) durch das Metall verschwindet und die auf diese Weise an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt im Überfluß vorhandenen OH-Ionen mit dem Metall unter Bildung von Hydroxyden oder basischen Salzen reagieren. bis der mit steigender Polarisierung zunehmende Wasserstoff diese Metallverbindungen wieder reduziert und dann an der nunmehr gesäuberten Metalloberfläche sichtbar entweicht."

Hierbei hat E. Liebreich einen ganz allgemein für die Korrosion wichtigen Umstand außer Acht gelassen, nämlich den durch den Elektrolyten an die Kathode herandiffundierenden Luftsauerstoff, der zur Depolarisation des gebildeten, im Reststromgebiet vorerst nur in atomarer Form in der Grenzfläche gelösten oder absorbierten Wasserstoffs verbraucht wird. Es ist nun leicht erklärlich, daß nur dann Eisen in Lösung geht, wenn noch Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist, jedoch muß auch im Reststromgebiet die Korrosion immer noch geringer bleiben als bei Stromlosigkeit, bei welcher der gesamte an die Elektrode herandiffundierende Sauerstoff zur Oxydation der Ferro- zu Ferri-Ionen zur Verfügung steht.

In Abb. 7, 8 und 9 sind die bisher für Natriumchloridlösung besprochenen Verhältnisse für ganz entsprechende Versuche in 1%iger

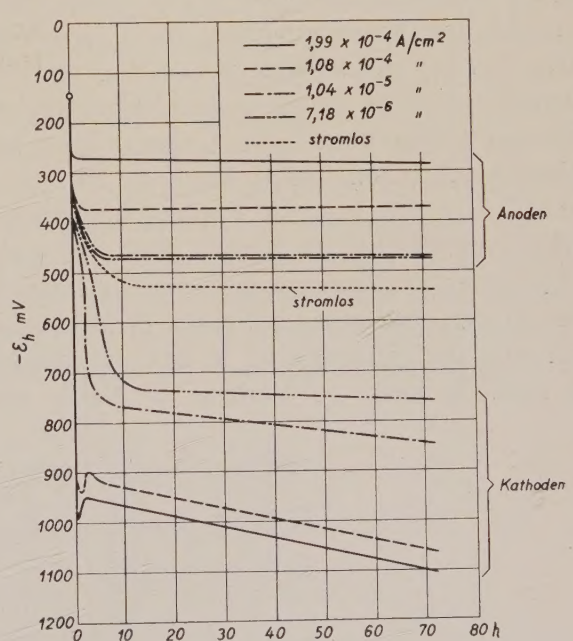

Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Elektrodenpotentiale bei verschiedenen Stromdichten in 1%iger Na_2SO_4-Lösung.

Natriumsulfatlösung wiedergegeben. Wie schon eingangs erwähnt, zeigten sich, von einem etwas stärkeren Allgemeinverlust abgesehen, keine wesentlichen Abweichungen, sodaß auch für Natriumsulfat das für Natriumchloridlösung Gesagte gilt. Es wurde deshalb auch bei den

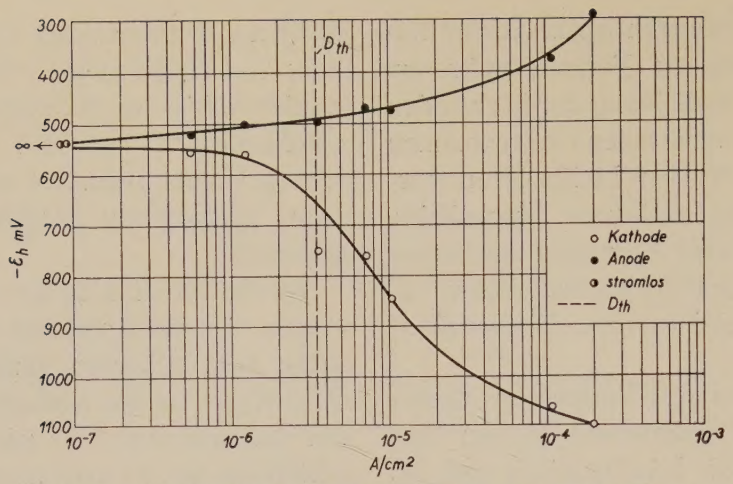

Abb. 8. Abhängigkeit der Endpotentiale nach 72 Stunden von der Stromdichte, in 1%iger Na_2SO_4-Lösung.

später zu besprechenden Versuchen mit unterbrochener Polarisation auf den Vergleich der beiden Elektrolyten verzichtet.

Wegen der bei zeitlich auseinanderliegenden Versuchen auftretenden geringen Temperaturschwankungen und Verschiedenheiten des Sauerstoffgehaltes, die einen Unterschied im Gewichtsverlust zur Folge haben, ist es zweckmäßig, die Abhängigkeit des Verlustes von der Stromdichte nicht im absoluten Maß, also in mg/cm²/Versuchsdauer pro A/cm² anzugeben, sondern den Kathodenverlust in % des Verlustes bei der Stromdichte 0 ($\%KV_{D_0}$) und die Stromdichte in % der nach dem Faradayschen Gesetz erforderlichen ($\%D_{th}$). Diesen Weg beschreitet schon zum Teil M. De Kay Thompson [14]) in seinem kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlichten Bericht über den elektrolytischen Korrosionsschutz von Gußeisen, in dem er den prozentualen Schutz in Abhängigkeit von der Stromdichte in mA/cm² angibt. In Abb. 10 sind die Verluste in NaCl- und Na_2SO_4-Lösung in der eben beschriebenen Weise dargestellt. Errichtet man bei 100 $\%D_{th}$ die Senkrechte, so ergibt ihr Schnittpunkt mit den Kurven den prozentualen Schutz, der bei

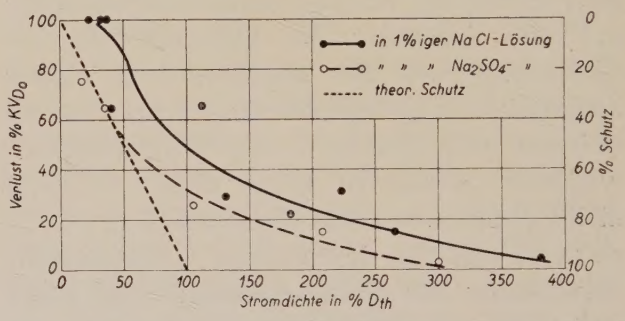

Abb. 10. Abhängigkeit der Kathodenverluste von der Stromdichte bei dauernder Polarisation.

der theoretisch nötigen Stromdichte gewährt wird. Es sind dies in Na_2SO_4-Lösung nur 70%, in NaCl-Lösung sogar nur etwa 50% Schutz. Ferner wird sehr deutlich, daß man für völligen Schutz 300% bzw. 400% der theoretisch erforderlichen Stromdichte aufwenden muß. In

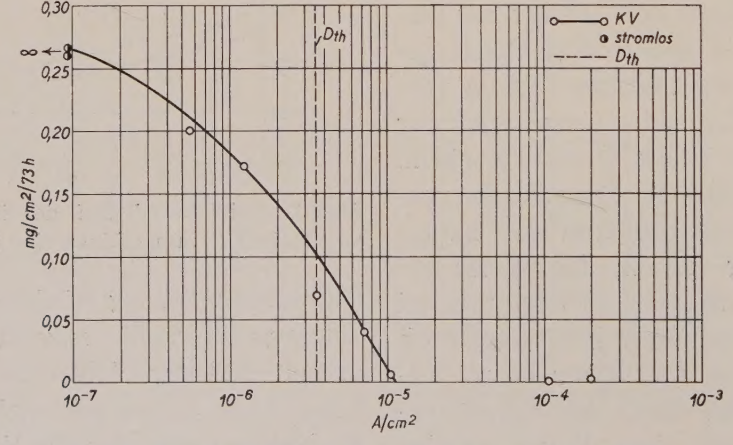

Abb. 9. Kathodenverluste in Abhängigkeit von der Stromdichte, in 1%iger Na_2SO_4-Lösung.

guter Übereinstimmung hiermit sind die Ergebnisse von M. De Kay Thompson[14]), der bei Gußeisen in 0,1 n NaCl bei der theoretischen Stromdichte eine Schutzwirkung von 34% bis 65% und in 0,1 n Na_2SO_4 eine solche von 50% bis 65% findet.

Dieser Energie-Mehrbedarf verlangt nun eine Erklärung: Bekanntlich wird Eisen in Salzlösungen nicht gleichmäßig auf der gesamten dem Korrosionsmittel ausgesetzten Fläche angegriffen, sondern es bleiben einige Stellen blank neben solchen verstärkten Angriffs; in Grenzfällen findet als Folge einer Lokalelementwirkung sogar Lochfraß statt. Errechnet man nun aus diesem nicht auf der gesamten Fläche eintretenden Verlust die Stromdichte unter Einsetzung der Gesamtfläche — die wirkliche korrodierende Fläche bleibt ja unbekannt —, so kommt man zu einer geringeren Stromdichte, als sie tatsächlich an den anodischen Stellen, an denen das Eisen in Lösung geht, herrscht. Es ist verständlich, daß diese geringere Stromdichte nicht für völligen Schutz ausreichen kann. Ferner kommt noch hinzu, daß der an den Lokalelementkathoden durch den Fremdstrom zusätzlich entwickelte Wasserstoff infolge der hier herrschenden höheren Stromdichte sogleich gasförmig entweicht und somit nicht zur Unschädlichmachung des herandiffundierenden Luftsauerstoffs verbraucht wird.

Beim Vergleich der Kathodenpotential-Kurve in Abb. 5 mit der Gewichtsverlust-Kurve in Abb. 6 fällt die Abhängigkeit des Verlustes von der Potentialerniedrigung gegenüber dem Korrosionspotential bei Stromlosigkeit auf. Noch deutlicher wird dies in Abb. 11, in der diese Abhängigkeit für NaCl- und Na_2SO_4-Lösung dargestellt ist. Es zeigt sich, daß für völligen Schutz bei normaler Belüftung eine Mindest-Potentialerniedrigung von 350 bis 500 mV nötig ist.

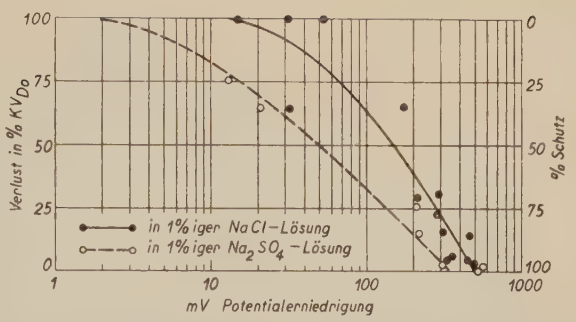

Abb. 11. Abhängigkeit der Kathodenverluste von der Potentialdifferenz gegen das Ruhepotential bei dauernder Polarisation.

Über das Verhalten der Anoden, das an sich weniger in den Bereich der in dieser Arbeit zu klärenden Fragen fällt, ist folgendes auszusagen: Der tatsächliche, durch Wägen bestimmte Eisenverlust der Anode ist in allen Fällen höher, als sich aus der während der Polarisierung im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge errechnen läßt. Dieser Anoden-Mehrverlust (AMV) hat bei geringen Stromdichten die Größe des Verlustes bei Stromlosigkeit (Abb. 12). Er wird durch den an die Anode herandiffundierenden Luftsauerstoff verursacht. Mit zunehmender Stromdichte, d. h. gleichlaufend mit dem Edlerwerden des Anodenpotentials, verringert er sich infolge der auf Seite 6 bereits erwähnten stärkeren Bedeckung der Anode mit Korrosionsprodukten oder infolge einer Porenverengerung. Die verhältnismäßig starken Schwankungen des Anoden-Mehrverlustes sind wohl auf die unterschiedliche Bedeckung der senkrechten, nach W. J.

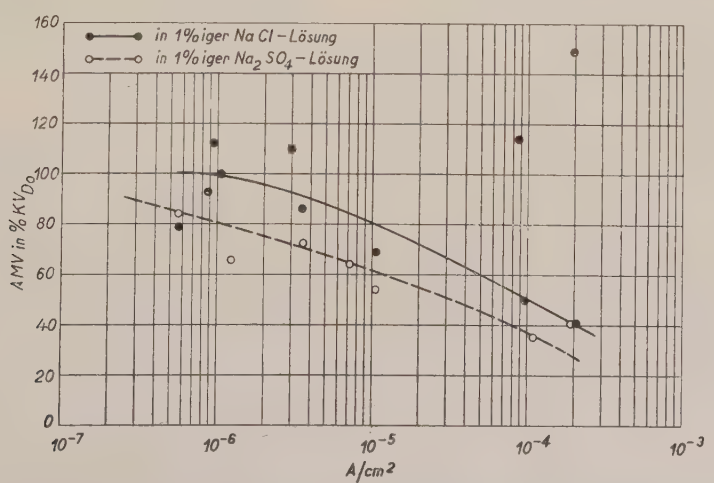

Abb. 12. Abhängigkeit der Anoden-Mehrverluste von der Stromdichte.

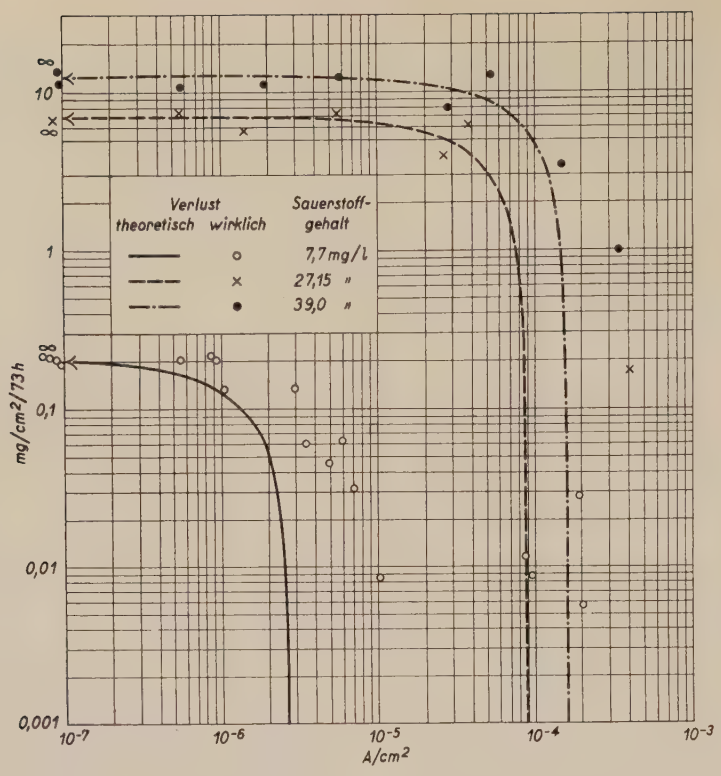

Abb. 13. Theoretische Schutzgrenzen und wirkliche Kathodenverluste bei verschiedenem Sauerstoffgehalt des Elektrolyten, bei dauernder Polarisation.

Müller[10]) ungeschützten Elektrode infolge des Absinkens der Rostprodukte zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Einwirkung eines höheren Sauerstoffgehaltes im Elektrolyten sind aus Abb. 13 zu ersehen. Der erhöhte Sauerstoffgehalt wurde durch Einleiten von Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch bzw. reinem Sauerstoff in das Korrosionsmittel erreicht. In Abb. 13 wurde wegen des großen Bereiches das doppelt-logarithmische System zur Darstellung gewählt. Die eingezeichneten Kurven stellen den theoretischen Verlauf der Abhängigkeit von Korrosion und Schutzstromdichte dar, der, im linearen System eine Gerade, im doppelt-logarithmischen System eine Hyperbel ist, deren Asymptoten der Verlust bei Stromlosigkeit und die sich hieraus errechnende Stromdichte sind. Aus den eingezeichneten Meßpunkten ist zu ersehen, daß auch bei erhöhtem Sauerstoffgehalt (gestrichelte und strichpunktierte Kurve) erst bei höherer Stromdichte als der theoretischen volle Schutzwirkung erzielt wird. Aus dem Abstand der Punkte von der dazugehörigen Kurve sieht man ferner, daß der Strom-Mehrbedarf etwa dasselbe Vielfache des theoretischen ist wie bei normalem Sauerstoffgehalt. Aus Abb. 14, in der die Abhängigkeit des prozentualen Schutzes von der Stromdichte in % der theoretischen dargestellt ist, geht dies noch besser hervor. In Abb. 15 ist die Abhängigkeit der Lage der theoretischen Schutzgrenze vom Sauerstoffgehalt des Elektrolyten wiedergegeben. Man sieht, daß die Korrosion, in diesem Falle als Stromdichte aus-

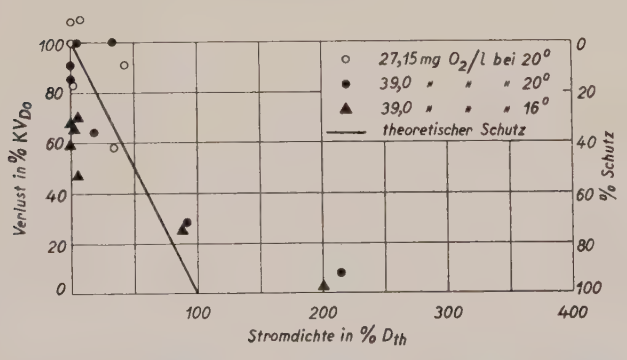

Abb. 14. Abhängigkeit der Kathodenverluste von der Stromdichte bei erhöhtem Sauerstoffgehalt des Elektrolyten.

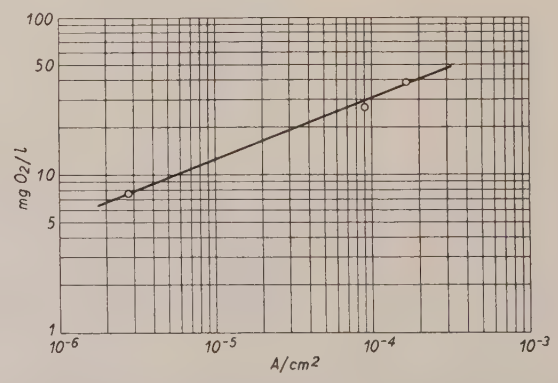

Abb. 15. Schutzstromdichte und Sauerstoffgehalt des Elektrolyten.

gedrückt, eine Exponentialfunktion des Sauerstoffgehaltes der Lösung ist.

Es soll nun der auf Seite 5 bereits beschriebene Mindestwert kurz nach Versuchsbeginn in der Zeit-Potential-Kurve der Kathode (Abb. 4 und 7) erklärt werden:

An der Kathode werden H-Ionen entladen, infolgedessen verringert sich gleich nach dem Einschalten des Stromes die Wasserstoffionenkonzentration in der Kathodengrenzfläche sehr stark, besonders bei hohen Stromdichten; die OH-Ionenkonzentration wird also größer. Dies hat ein schnelles Absinken des Potentials nach unedlen Werten zur Folge. An der Anode werden durch den Strom Ferro-Ionen in Lösung gebracht und durch den anfänglich vorhandenen Sauerstoff zu Ferri-Ionen oxydiert. Diese Ferri-Ionen gelangen nun durch Diffusion in die Kathoden-Grenzfläche, wo sie sich mit den OH-Ionen zu Ferrihydroxyd vereinigen. Dieser Entzug von OH-Ionen macht sich in einem Steigen des Potentials bemerkbar. Da nun bei hohen Stromdichten sehr bald Sauerstoffverarmung in der Lösung eintritt, gelangen nach einiger Zeit nur noch Ferro-Ionen an die Kathode, sodaß jetzt Ferrohydroxyd gebildet wird. Infolge des anderen Dissoziationsgrades wird das OH-Ionen-Gleichgewicht zu einem höheren p_H-Wert verschoben, das Kathodenpotential wird wieder unedler. Bei diesem Vorgang arbeitet die Kathode als reine Wasserstoffelektrode. Bei geringeren Stromdichten wird die eben erklärte Erscheinung zeitlich später und nicht in so starkem Maße eintreten, wie es auch aus den Abb. 4 und 7 hervorgeht.

III. Potential-Abklingkurven nach einmaliger Polarisation.

Unterbricht man bei der kathodischen Polarisation den Strom, so steigt das Potential nicht sprunghaft auf den Wert an, den es bei der stromlosen Korrosion der Elektrode angenommen hätte, sondern es steigt allmählich an. Diese Feststellung führte unter der Annahme, daß immer dann kathodischer Schutz gewährt wird, wenn das Potential um einen gewissen Betrag negativer gehalten wird als das Korrosionspotential bei Stromlosigkeit, zu dem Versuch, durch unterbrochene Polarisation bei gleicher Schutzwirkung Strom zu sparen. Das günstigste Verhältnis von Stromdauer zur Länge der Pause sowie die richtige Periodenlänge sollten aus den Potential-Abklingkurven ermittelt werden.

In Abb. 16 a—d sind diese Kathodenpotentialkurven wiedergegeben. Für jede Stromdichte wurde eine besondere Elektrolysierzelle benützt, deren Elektroden bereits 3 Tage dem Elektrolyten bei Stromlosigkeit ausgesetzt waren, sodaß sie das normale Korrosionspotential, also etwa —510 mV mit geringen Abweichungen, angenommen hatten. Zunächst wurde 10 Sekunden lang polarisiert, das erreichte Potential gemessen, der Strom ausgeschaltet und dann in gewissen Zeitabständen das Edlerwerden verfolgt. Wenn — nach mehreren Stunden — die Kathode wieder das Korrosionspotential wie vor dem Polarisieren angenommen hatte, wurde wieder, diesmal aber 1 Minute polarisiert usw., daran anschließend 2 und 5 Minuten. Es zeigte sich folgendes: Bei hoher Stromdichte (Abb. 16a) wird bereits nach 10 Sekunden Polarisierung ein stark negativer Potentialwert erreicht, der fast so unedel ist wie der nach 5 Minuten erreichte. Erst nach frühestens 20 Minuten stellt sich wieder annähernd das Korrosionspotential ein. Bei etwas niedrigerer Stromdichte (Abb. 16b), jedoch noch außerhalb des Reststromgebietes, erfolgt das Absinken während der Polarisierung schon langsamer, wie aus der Potentialdifferenz nach 10 Sekunden und 1 Minute zu entnehmen ist. Die Folge ist ein schnelleres Steigen nach dem Ausschalten des Stromes; bereits nach 5 Minuten ist hier das Korrosionspotential wieder nahezu erreicht. Bei noch geringerer Stromdichte (Abb. 16c und d) wird das Absinken während der Polarisation noch langsamer und die anschließende Abklingperiode noch kürzer.

Aus diesen Versuchen mit einmaliger Polarisation Schlüsse zu ziehen für die günstigsten Bedingungen für unterbrochene Polarisation, ist insofern unmöglich, als sich beim andauernden unterbrochenen Polarisieren das Korrosionsmittel in der Umgebung der Kathode verändert; die Wasserstoffionenkonzentration wird geringer, damit wird das Potential negativer. Man könnte also bei andauernder unterbrochener Polarisation die Stromdichte geringer halten bzw. das Verhältnis Stromperiode/Pause kleiner machen als man aus den Vorversuchen für den besten Wirkungsgrad ermittelt hat.

Während der Durchführung dieser und der folgenden Versuche erschien die Arbeit von

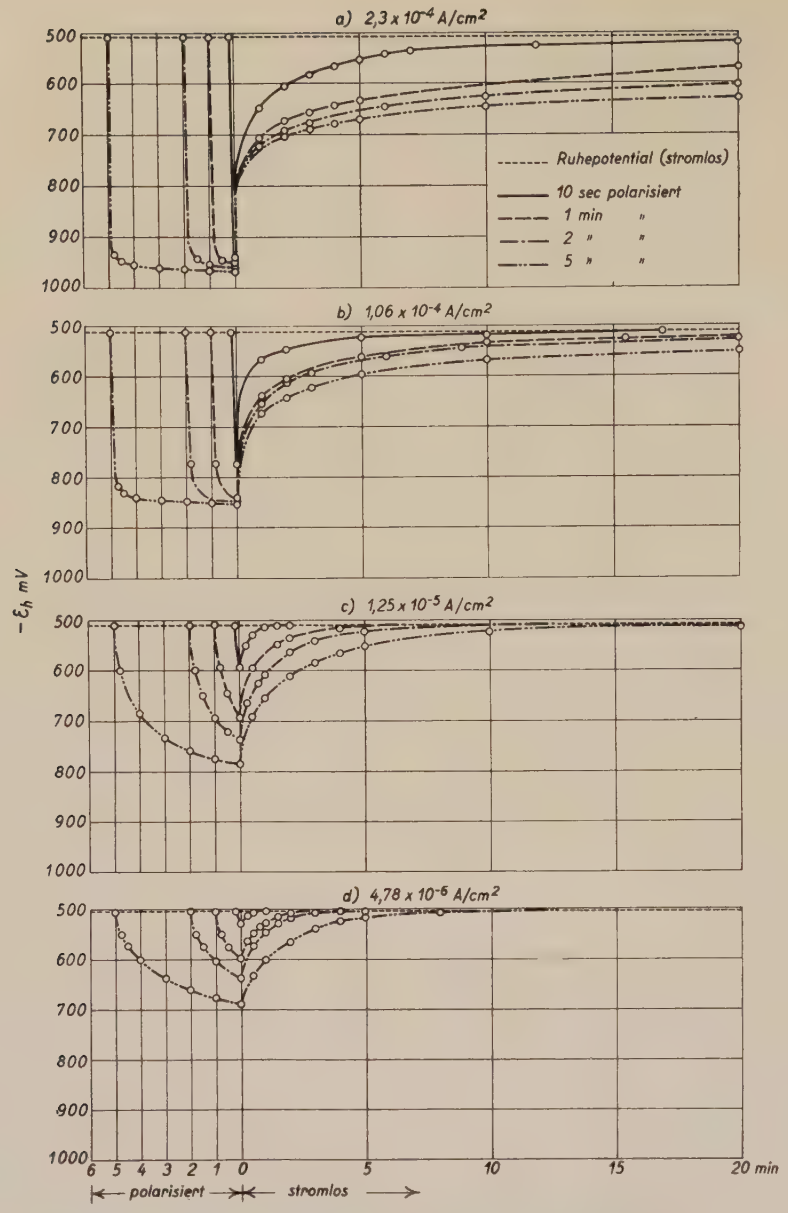

Abb. 16a—d. Zeit-Potentialkurven bei einmaliger Polarisation verschiedener Dauer bei verschiedenen Stromdichten.

A. B. Allyne[9]) über die Anwendung unterbrochenen Stromes zum Schutz von Rohrleitungen. Allyne nahm an Stahlplättchen, die in feuchten Boden gebettet waren, Potential-Abklingkurven auf, nachdem er die Proben verschieden lang um 700 mV unedler gemacht hatte. Aus den so erhaltenen Kurven schloß er, daß die günstigste Schaltfolge 1 Minute Strom und 2 Minuten Pause sei. Die mit dieser Schaltfolge angestellten Korrosionsversuche ergaben tatsächlich denselben Schutz wie bei dauernder Polarisation bei 700 mV Potentialerniedrigung. Nach der Pause von 2 Minuten war das Potential der Probe immer noch 50 mV negativer als das „Bodenpotential", womit Allyne das Korrosionspotential bei Stromlosigkeit meint. Gegen seinen Versuch ist jedoch einzuwenden, daß die Potentialerniedrigung um 700 mV reichlich hoch bemessen ist; man kann daraus auf eine unnötig hohe Stromdichte schließen. Wahrscheinlich hätte Allyne bei dauernder Polarisation mit geringerer Stromdichte schon den gleichen Schutz erreichen können.

IV. Versuche bei unterbrochener Polarisation.

Durch die im folgenden beschriebenen Versuche sollte festgestellt werden, ob der auf Seite 8 erwähnte Energie-Mehrbedarf von 300 bis 400% der theoretisch nötigen Stromdichte durch geeignete unterbrochene Polarisation erniedrigt werden kann. Es wurde deshalb das Verhältnis von Stromperiode zu Gesamtperiode in den Grenzen von 50/100 bis herab zu

3,65/100 und die Gesamt-Periodenlänge von 100 Sekunden bis zu 7,5 Sekunden entsprechend der nachstehenden Übersicht verändert:

Gesamt-Periodenlänge in sec.	100	90	15	7,5
Verhältnis Stromperiode zu Gesamtperiode in %	50	18,16 3,65	18,16 3,65	18,16 3,65

Sämtliche Potentiale wurden wie bei den in Teil II und III beschriebenen Untersuchungen mit dem Kapillarelektrometer gemessen. Wegen der schnellen Veränderung derselben, besonders bei den kurzen Perioden, wurden die Potentiale als Mittelwerte aus mehreren, zu genau entsprechenden Zeitpunkten in aufeinanderfolgenden Schaltperioden angestellten Messungen errechnet. Auf diese Weise wurde eine Genauigkeit von etwa ± 3 mV erzielt, wie auch

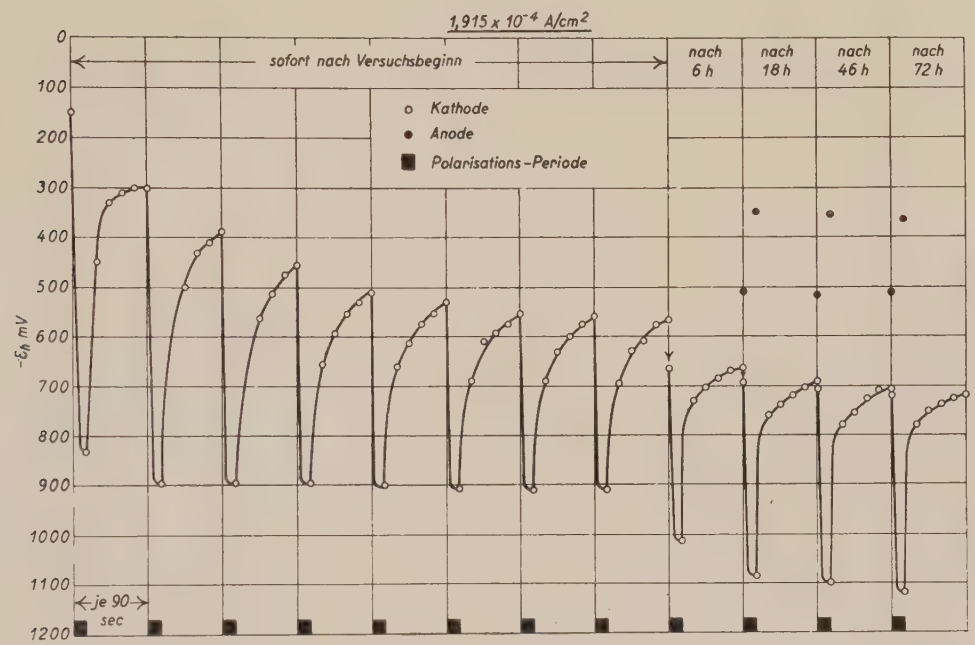

Abb. 17. Verlauf des Kathodenpotentials bei unterbrochener Polarisation (16,34 sec polarisiert, 73.66 sec stromlos) bei $1{,}915 \times 10^{-4}$ A/cm² Stromdichte nach verschiedenen Versuchsdauern.

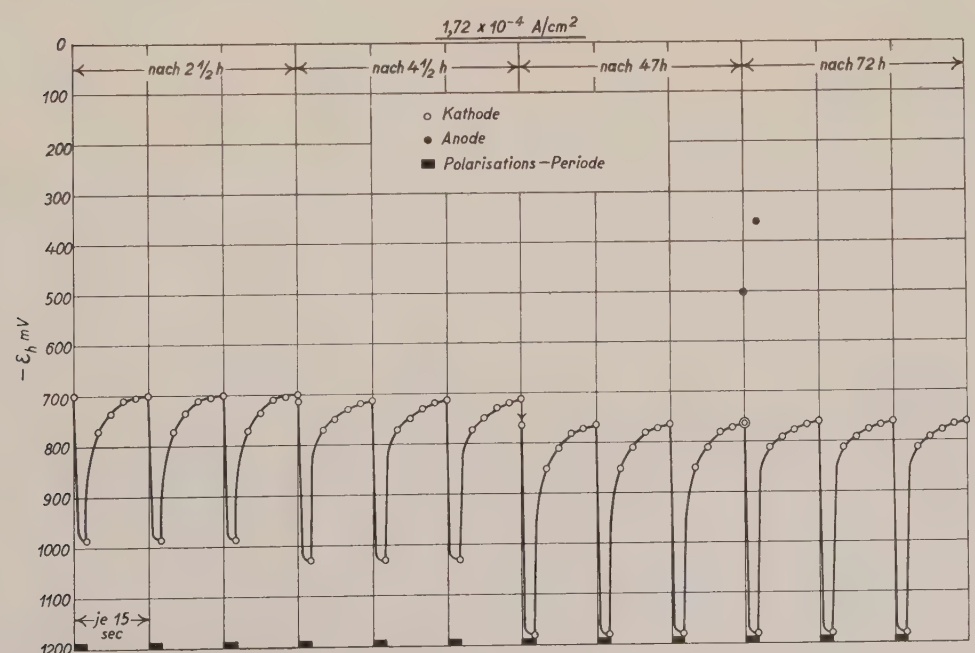

Abb. 18. Verlauf des Kathodenpotentials bei unterbrochener Polarisation (2,72 sec polarisiert, 12,28 sec stromlos) bei $1{,}72 \times 10^{-4}$ A/cm² Stromdichte nach verschiedenen Versuchsdauern.

aus der Regelmäßigkeit der Zeit-Potentialkurven zu entnehmen ist.

Der Potential-Verlauf ist als Beispiel bei 2 Schaltfolgen in Abb. 17 und 18 wiedergegeben. Da die theoretische Schutzstromdichte infolge der verschieden langen Stromperiode in absolutem Maß auf die Zeit des Stromflusses bezogen verschiedene Größe annimmt, ist es zweckmäßig, die Schutzwirkung in prozentualem Schutz in Abhängigkeit von der Stromdichte in % der theoretisch nötigen anzugeben, wie es bereits bei den Versuchen mit dauernder Polarisation geschehen ist. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 19 gemeinsam mit

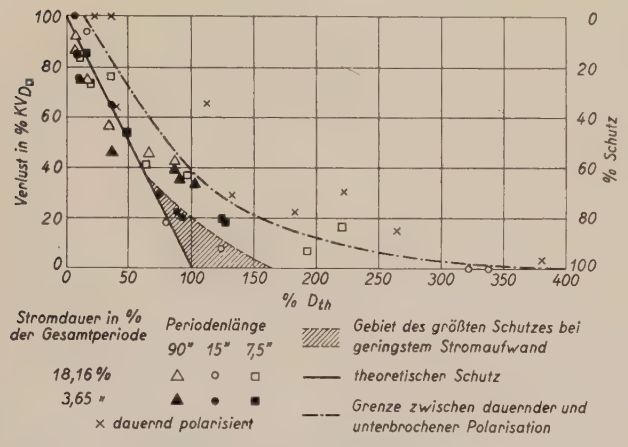

Abb. 19. Abhängigkeit der Kathodenverluste von der Stromdichte und Polarisationsart in 1%iger NaCl-Lösung.

denen bei dauernder Polarisation eingetragen. Man sieht, daß in dem besonders hervorgehobenen „Gebiet größten Schutzes bei geringstem Stromaufwand" nur die bei 15 Sekunden Periodenlänge erhaltenen Meßpunkte liegen (leere und volle Kreise). Ferner werden die Schutzwerte bei dauernder Polarisation durch die eingezeichnete strichpunktierte Linie bis auf einen im Reststromgebiet liegenden Streupunkt sämtlich von den bei unterbrochener Polarisation erhaltenen Schutzwerten abgetrennt. Letztere liegen bedeutend näher an der als Grenze des theoretischen Schutzes eingezeichneten Geraden.

Bringt man den bei dauernder und unterbrochener Polarisation erhaltenen prozentualen Schutz in Abhängigkeit von der Potentialerniedrigung gegen das Korrosionspotential (Abb. 20), so kann man auch hier wieder deutlich die beiden Polarisationsarten unterscheiden. Die Werte für unterbrochene Polarisation liegen niedriger und lassen sich durch die ausgezogene Kurve fast völlig von denen bei dauernder Polarisation abtrennen. Die gestrichelte Kurve ergibt die bei unterbrochener Polarisation erforderliche Mindest-Potentialerniedrigung.

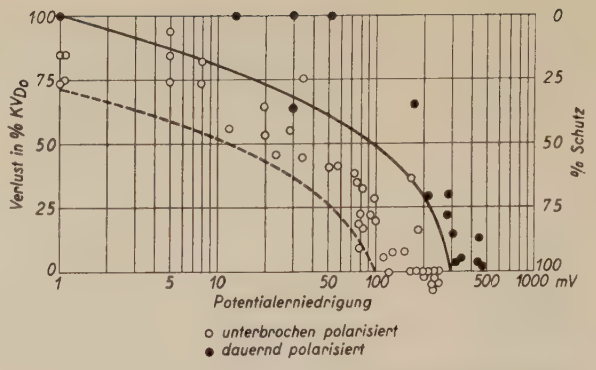

Abb. 20. Kathodenverluste und Potentialerniedrigung.

Sehr deutlich werden auch die Ergebnisse in der Darstellung der Abb. 21. Hier ist der bei

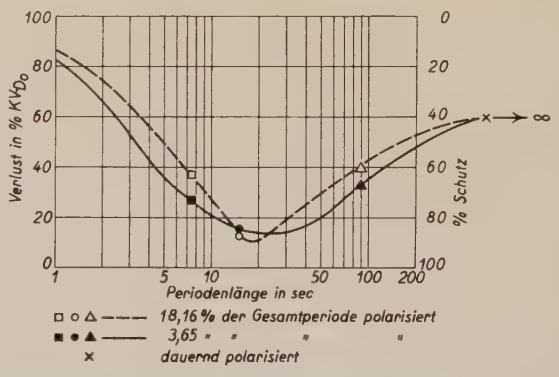

Abb. 21. Abhängigkeit des bei der theoretischen Stromdichte erzielten Schutzes von der Periodenlänge.

der theoretischen Stromdichte erzielte prozentuale Schutz in Abhängigkeit von der Periodenlänge wiedergegeben. Der prozentuale Schutz ist linear, die Periodenlänge in Sekunden logarithmisch abgetragen. Mit wachsender Periodenlänge nimmt der Kathodenverlust zunächst ab bzw. die Schutzwirkung zu, dann tritt der umgekehrte Vorgang ein, die Schutzwirkung nimmt wieder ab und erreicht bei dauernder Polarisation, also unendlich großer Periodenlänge, den Wert von etwa 40 bis 60% (außerhalb des Systems gezeichnet). Eine Abhängigkeit von dem Verhältnis der Stromperiode zur Gesamt-Periodenlänge ist nur in geringem Maße zu erkennen.

Um den Mindestwert des Strombedarfs bei unterbrochener Polarisation zu erklären, sei der Verlauf des Kathodenpotentials während einer einzelnen Schaltperiode nach 72 Stunden

Versuchsdauer betrachtet, und zwar bei der höchsten Stromdichte bei 90 und 15 Sekunden Gesamtperiodenlänge (Abb. 17 und 18). Bei dieser Darstellung ist das Intervall von 15 Sekunden im 6-fachen Maßstab wie bei 90 Sekunden Periodenlänge wiedergegeben. Man erkennt, daß sich die beiden Abklingkurven, wenn man von der durch den kleinen Unterschied in der Stromdichte bedingten geringen Verschiedenheit der Amplitude absieht, in ihrer Form stark gleichen. Die absolute Lage jedoch ist eine andere: Bei 15 Sekunden Periodenlänge ist die höchste Potentialerniedrigung größer als bei 90 Sekunden. Dies erscheint zunächst widersinnig, denn die Polarisationsdauer beträgt doch nur den sechsten Teil derjenigen bei 90 Sekunden. Nun darf jedoch nicht vergessen werden, daß trotzdem während der gesamten Versuchsdauer von 72 Stunden in beiden Fällen dieselbe Energie aufgewandt wurde, natürlich unter der Voraussetzung gleicher Stromdichte. Der Grund für den Unterschied muß also in folgendem gesucht werden: Nach dem Einschalten des Stromes wird das Potential nach einer sehr kurzen, Bruchteile von Sekunden betragenden „Anlaufzeit" schnell unedel. Der Lösung in der Grenzfläche werden H-Ionen entzogen und diese zu zunächst atomarem Wasserstoff entladen. Hält nun die Polarisation an, so bildet sich molekularer Wasserstoff, der zum Teil in die Lösung fortdiffundiert, zum größeren Teil jedoch gasförmig entweicht und so nicht zur Bindung des Sauerstoffs dient. Auf diese Weise geht ein Teil der aufgewandten Energie nutzlos verloren. Unterbricht man jedoch beizeiten den Strom, so wird kein überschüssiger gasförmiger Wasserstoff entwickelt und der bis dahin gebildete atomare Wasserstoff zur Reduktion des Luftsauerstoffs ausgenützt. Selbstverständlich muß dann auch wieder früher der Strom eingeschaltet, d. h. die Gesamt-Periode muß verkürzt werden. Bei sehr kurzer Dauer der Gesamt-Periode, bei welcher der Verlust wieder größer bzw. die Schutzwirkung geringer wird, ist die Ursache dieser Erscheinung vielleicht darin zu suchen, daß der gebildete atomare Wasserstoff vom Metall aufgenommen wird oder daß sich keine Schutzschicht von im Elektrolyten gelöstem Wasserstoff bildet. Eine Entscheidung hierüber soll jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit gefällt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß bei dauernder kathodischer Polarisation die Korrosion mit zunehmender Stromdichte abnimmt. Völliger Schutz wird nicht, wie in einigen Arbeiten bisher behauptet wurde, bei der Stromdichte erreicht, die sich nach dem Faradayschen Gesetz aus dem Gewichtsverlust bei Stromlosigkeit errechnen läßt, sondern erst bei einer höheren. Dieser Befund erklärt sich durch die Tätigkeit von Lokalelementen.

Für die Anwendung von unterbrochener Polarisation gilt allgemein dasselbe, jedoch läßt sich hierbei die praktische Schutzstromdichte durch geeignete Wahl der Schaltfolge und Periodenlänge der theoretisch errechneten Schutzstromdichte näherbringen. Die hierzu günstigsten Bedingungen lassen sich nicht durch Aufnahme von Potential-Abklingkurven ermitteln, sondern müssen jeweils durch Korrosionsversuche bei der betreffenden Polarisationsart festgestellt werden.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Professor Dr.-Ing. E. H. Schulz meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Genehmigung zur Anfertigung dieser Arbeit im Forschungs-Institut der Kohle- und Eisenforschungsgesellschaft zu Dortmund, sowie den Herren Professor Dr. H. Ley als Referent und Professor Dr. M. Trautz als Korreferent für die freundliche Bereitwilligkeit zur Besprechung dieser Arbeit. Ferner bin ich Herrn Dr. Fr. Eisenstecken, Leiter der Abteilung „Allgemeine Chemie" des Forschungs-Institutes, zu Dank verpflichtet für das rege Interesse und Verständnis, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Dortmund, im Februar 1937. Alfred Hildebrand

Schrifttum.

1. E. Cumberland: „The electrolytic Method of Preventing Corrosion". Engineering 101 (1916) S. 313.
2. O. Bauer und O. Vogel: „Über das Rosten von Eisen in Berührung mit anderen Metallen und Legierungen". Mitt. kgl. Materialprüfungsamt 36 (1918) S. 114.
3. J. K. Clement und L. V. Walker: „An electrolytic Method for the Prevention of Corrosion of Iron and Steel". Trans. electrochem. Soc. 22 (1912) S. 193.
4. G. Harker und J. Mc. Namara: „Electrolysis as a Means of Preventing the Corrosion of Iron and Steel". J. Soc. chem. Ind. 29 (1910) S. 1286.
5. E. Maaß und E. Liebreich: „Zur Frage der Korrosion von Metallen". Korrosion u. Metallschutz 1 (1925) S. 3/6.
6. Starr Thayer: „The Development and Application of a Practical Method of Electrical Protection for Pipe Lines Against Soil Corrosion". Amer. Pet. Inst., Bull 212, S. 143/52.
7. R. J. Kuhn: „Cathodic Protection of Underground Pipe Lines from Soil Corrosion". Amer. Pet. Inst., Bull. 212, S. 153/67.
8. A. F. Bridge: „A Review of Cathodic Protection of Pipe Lines". Natural Gas, 12 (1934) S. 6/11.
9. A. B. Allyne: „Pipe-Line Protection". Gas Age Record 1934, October 20, p. 335.
10. W. J. Müller: „Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung". Verlag Chemie, Berlin, 1933.
11. E. Liebreich und W. Wiederholt: „Passivitätserscheinungen und kathodische Überspannungen". Z. Elektrochem. 30 (1924) S. 263/79.
12. E. Liebreich: „Deckschichten bei kathodischer Polarisation der Metalle". Vortrag, gehalten auf der Jahresversammlung 1925 des Reichsausschusses für Metallschutz. Korrosion u. Metallschutz 2 (1926) S. 38/41.
13. E. Liebreich: „Über die Beziehungen zwischen dem chemischen Verhalten und der Überspannung von Metallen". Vortrag, gehalten auf der Jahresversammlung 1926 des Reichsausschusses für Metallschutz. Korrosion u. Metallschutz 3 (1927) S. 79/82.
14. M. De Kay Thompson: „The Electrolytic Protection from Corrosion of Cast Iron of Various Compositions". Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 155/67.

Lebenslauf.

Am 9. Dezember 1909 wurde ich als Sohn des Fabrikbesitzers Alfred Hildebrand zu Leipzig geboren.

Nach der Elementar-Schule zu Ludwigsburg und der Wilhelm-Schule zu Dortmund besuchte ich ebendort ab Ostern 1919 das Bismarck-Realgymnasium, das ich Ostern 1928 mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend begann ich in Marburg mein Chemie-Studium bei Geheimrat Prof. von Auwers, Prof. Dr. Strecker und Prof. Dr. Grüneisen. Ab Ostern 1930 setzte ich mein Studium an der Universität München bei Geheimrat Prof. Dr. Wieland, Prof. Dr. Prandtl und Prof. Dr. Hönigschmid fort und bestand dort das I. Verbandsexamen. Nun wandte ich mich nach Münster, wo ich nach zwei weiteren Semestern im März 1934 mein Studium mit dem II. Verbandsexamen bei Geheimrat Prof. Dr. Schenck, Prof. Dr. H. Ley, Dr. W. Langenbeck und Dr. Brinkmann abschloß. Nachträglich absolvierte ich noch in den Jahren 1935 und 1936 zwei mineralogische Praktika an der Universität Münster bei Prof. Dr. Ernst.

Während des größten Teils meiner Ferien arbeitete ich als Praktikant im Laboratorium und im Forschungs-Institut der Vereinigte Stahlwerke A.-G. in Dortmund.

Seit April 1934 bin ich bei der Kohle- und Eisenforschung in Dortmund, Forschungsgesellschaft der Vereinigte Stahlwerke A.-G., mit Arbeiten auf dem Gebiet der Korrosion und Elektrochemie beschäftigt.

Dortmund, im Februar 1937.

Alfred Hildebrand